

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-054732

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

B01J 19/08  
A62D 3/00

(21)Application number : 11-232419

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 19.08.1999

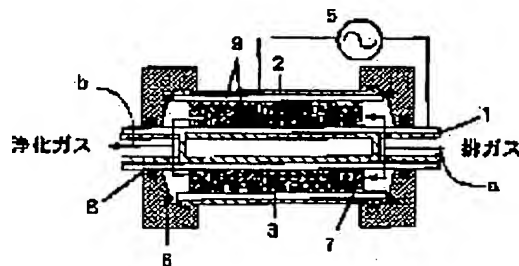
(72)Inventor : OGATA ATSUSHI  
KUSHIYAMA AKIRA  
MIZUNO KOICHI

(54) PLASMA DECOMPOSITION DEVICE AND METHOD FOR FLUOROCARBON OR FLUORINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To subject fluorocarbon or fluorine compd. to plasma decomposition with high decomposition efficiency and to completely suppress the generation of harmful by-product.

SOLUTION: Relating to the low temp. plasma decomposition device, the waste gas containing the fluorocarbon or the fluorine compd. is decomposed to a harmless material by causing the gas to flow between both electrodes 1 and 2 to which high voltage is applied. In the low temp. plasma decomposition device, a granular ferroelectric material 3 is filled between both electrodes 1 and 2 and also alumina coating layers are provided respectively at the opposite surface side of the both electrodes 1 and 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3271005

[Date of registration] 25.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-54732

(P2001-54732A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テーマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------|
| B 0 1 J 19/08             |      | B 0 1 J 19/08 | E 2 E 1 9 1  |
| A 6 2 D 3/00              |      | A 6 2 D 3/00  | 4 G 0 7 5    |

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-232419

(22) 出願日 平成11年8月19日 (1999.8.19)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 尾形 敦

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
資源環境技術総合研究所内

(72) 発明者 柳山 暁

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
資源環境技術総合研究所内

(74) 指定代理人 220000378

工業技術院資源環境技術総合研究所長

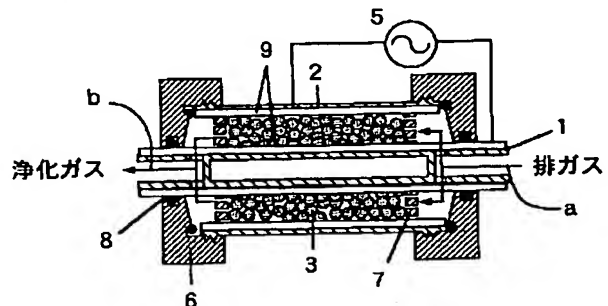
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フロン或いはフッ素化合物のプラズマ分解装置及び分解方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、フロン或いはフッ素化合物を高い分解効率でプラズマ分解を行い、有害副生成物の発生を完全に抑えることを目的としている。

【解決手段】低温プラズマ分解装置は、高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する。本発明は、このような低温プラズマ分解装置において、両電極の間に粒状強誘電体物質が充填されると共に、両電極の対向面側にそれぞれアルミナコーティング層を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する低温プラズマ分解装置において、両電極の間に粒状強誘電体物質が充填されると共に、両電極の対向面側にそれぞれアルミナコーティング層を設けたことを特徴とする低温プラズマ分解装置。

【請求項2】高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する低温プラズマ分解装置において、両電極の間に粒状強誘電体物質とアルミニウム含有酸化物の混合物を充填したことを特徴とする低温プラズマ分解装置。

【請求項3】高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する低温プラズマ分解装置において、外側の電極の内側に石英管が挿入すると共に、両電極の間にアルミニウム含有酸化物を充填したことを特徴とする低温プラズマ分解装置。

【請求項4】フロン或いはフッ素化合物を低温プラズマにより無害な物質へ分解する低温プラズマ分解方法において、放電電極をアルミナコーティングするか、或いは放電電極間にアルミニウム含有酸化物を共存させることを特徴とする低温プラズマ分解方法。

【請求項5】前記放電電極のアルミナコーティングは、反応気体と直接接しないよう両電極に0.05～1.0mmの厚みで均一にコーティングすることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【請求項6】ステンレスリアクタの充填法については、内部にアルミニウム含有酸化物と比誘電率100～15000の強誘電体物質を1:9から5:5の体積比で物理的に混合し、電極間に充填して用いることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【請求項7】ガラス製リアクタの充填法については、その内部にアルミニウム含有酸化物を充填して用いることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【請求項8】アルミニウム含有酸化物がアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライト13X及びスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、廃冷蔵庫、廃ルームクーラー、廃自動車、半導体製造施設などから排出されるフロンおよびフッ素化合物のプラズマ除去法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまでに、フロンを除去する技術としては、(1)ロータリーキルン法、(2)セメントキルン法、(3)固定床二段燃焼法、(4)触媒法、(5)化学的熱分解

法、(6)液中燃焼法、(7)高温水蒸気分解法、(8)高温溶融炉法、(9)加熱蒸気反応法、(10)高周波プラズマ法、及び(11)アークプラズマ法が検討あるいはベンチプラントで実施されている。しかし、数少ないこれらの大型施設でフロンを分解するためには、排出源で回収されたものを運ぶ必要があり、実際に排出される全フロン量に対する分解装置に供される割合は依然として低迷している。これに対し、排出源においてフロン類を処理できる小型の装置としてこれまでに低温プラズマリアクタを利用したフロン分解法が知られており、フロン113( $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ )に対して高い分解能力のあることが報告されている(例えば、著者T. Oda, R. Yamashita, I. Haga, and T. Takahashi, 「IEEE Transactions on Industry Applications」, 43巻, 118～124頁, 1996年)。しかし、プラズマで分解した場合、HF、HCl、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 等の有害物質が生成する問題点があった。

【0003】図4及び図5を参照して、従来技術をさらに詳細に説明する。図4、5はそれぞれ、代表的な低温プラズマリアクタである強誘電体充填方式のプラズマ分解装置(パケットベッドタイプリアクタ)、及び無声放電方式のプラズマ分解装置(バリアタイプリアクタ)の一例の縦断面図であり、図中、1は内部電極、2は外部電極であり、パケットベッドタイプのリアクタ(図4)では両電極1、2の間に粒状強誘電体物質(3)が充填されている。5は両電極1、2の間に高電圧を印加する電源である。6は円筒形分解装置の内部電極を固定するために設けたテフロン製キャップ、7は充填した強誘電体を保持する押さえ板であり、円筒形分解装置の両端に設けてある。8はO-リングである。バリアタイプリアクタでは外側の電極の内側に石英管(10)が挿入されている。矢印aは排ガスの流入経路を示し、矢印bは浄化ガスの流出方向を示す。この分解装置に導入された排ガスは矢印aの流路で、テフロン製押さえ板の透孔を通して誘電体物質が充填したプラズマ処理室に導入され、フロン類が分解した後、浄化ガスが出口側の押さえ板7の透孔から矢印bで示す流れとして排出される。

【0004】図4に示すような電極間には強誘電材料として比誘電率4000、直径2mmの $\text{BaTiO}_3$ を主成分とする球状ビーズが充填されている。電極間距離1cm、プラズマ処理室の容積は31.4 $\text{cm}^3$ である。模擬ガスには、フロン-115(200ppm  $\text{C}_2\text{ClF}_5$ )、0.5%の水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )を含むArガスを100 $\text{cm}^3/\text{min}$ で図4に示すプラズマリアクタへ流通し、電極間に0～5kVの電圧を印加した。こうして種々の条件下でのフロンの分解量を測定した。その結果を図6～8に示した。また、図6(A)、7(A)には反応前の、図6(B)、7(B)には反応後の気相の赤外(IR)スペクトルを示した。これよりこの従来型技術でもフロンの分解が進行することがわかる。しかし、図6(B)、7(B)に示すように、副生成物としていずれの条件においても $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、HFの様な有害物質が観測された。図8にはこのIRの吸光度が

ら求めた従来型プラズマリアクタで発生した各種反応生成物の濃度を示した。いずれもフロン類の転化率が大きくなるに従って増加する傾向にある。図5のリアクタを用いた場合にも同様な結果が得られた。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、従来の低温プラズマリアクタは、フロン或いはフッ素化合物をかなりの程度分解することができるが、完全に分解することはできない。本発明は、かかる問題点を解決して、フロン或いはフッ素化合物を高い分解効率でプラズマ分解を行い、有害副生成物の発生を完全に抑えることを目的としている。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は下記の方法及び装置によって達成された。

- (1) 本発明は電極表面に薄いアルミナ層をコーティングしたプラズマリアクタ、或いはリアクタ内部へアルミニウム含有酸化物を充填することを特徴とする。
- (2) 電極表面のアルミナ層は、0.05～1.0mmの厚みでコーティングされている。
- (3) パケットベッドタイプのリアクタの場合、放電を起こさせるために誘電率100～15000の誘電体物質を充填する必要があるが、これにアルミニウム含有酸化物を混合して用いる場合には体積比でアルミニウム含有酸化物：強誘電体物質=1：9から5：5の範囲で充填する。
- (4) 強誘電体を必要としないバリアタイプリアクタの場合、アルミニウム含有酸化物のみを充填する。
- (5) アルミニウム含有酸化物がアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライト13X及びスピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) から選ばれた少なくとも1種である。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用するプラズマ分解装置及び方法を例示に基づき具体的に説明する。図1～3は円筒状プラズマ分解装置の3つの例のそれぞれの縦断面図であり、図中、1は内部電極、2は外部電極である。5は両極1、2の間に高電圧を印加する電源である。6は円筒形分解装置の内部電極固定のために設けたテフロン製キャップ、7は充填した強誘電体を保持する押さえ板であり、円筒形分解装置の両端に設けてある。8はOリングである。

【0008】図1に示したパケットベッドタイプリアクタでは、両電極1、2の間に粒状強誘電体物質が充填されると共に、両電極1、2の対向面側にそれぞれアルミナコーティング層9が設けられている。例示のリアクタにおいて、プラズマリアクタ電極はアルミナの薄層でコーティングされるが、ここで、電極表面のアルミナ層は、高電圧によるアルミナ層の絶縁破壊を起こさないよう0.05～1.0mmの厚みが好ましく、アルミナのコーティングによる電力効率の低下を抑えるため0.05～0.5mmの厚みが

より好ましい。

【0009】図2に示したパケットベッドタイプリアクタでは、両電極1、2の間に粒状強誘電体物質(3)とアルミニウム含有酸化物(4)の混合物を充填したものである。リアクタがステンレスで構成されるステンレスリアクタの充填法については、内部にアルミニウム含有酸化物と比誘電率100～15000の強誘電体物質を1：9から5：5の体積比で物理的に混合し、電極間に充填して用いる。

【0010】図1に例示したようにコーティングする代わりに図2に例示のパケットベッドリアクタでは強誘電体とアルミニウム含有酸化物を混合状態で存在させる。ここで、強誘電体物質の比誘電率は、室温で100～15,000が好ましく、1,100から10,000がより好ましい。アルミニウム含有酸化物と強誘電体物質の混合比率は体積比で1：9～5：5が好ましく、1：9～3：7がより好ましい。混合する際に、アルミニウム含有酸化物が少なすぎるとアルミニウム含有酸化物の効果が発揮できない。また、多すぎると低い電圧（エネルギー）ではプラズマが発生しなくなり、高い電圧では装置がショートする等、持続的なプラズマを発生することができない。

【0011】図3に例示したバリアタイプリアクタでは外側の電極の内側に石英管(10)が挿入されている。図2に例示した構成と同様に、両電極1、2の間にアルミニウム含有酸化物(4)を充填したものである。リアクタがガラスで構成されるガラス製リアクタの充填法については、その内部にアルミニウム含有酸化物を充填して用いる。プラズマ発生に強誘電体を必要としないバリアタイプリアクタの場合は、電極間にアルミニウム含有酸化物を充填することにより、上記リアクタと同様の性能が得られる。

【0012】図1～図3において、矢印aは排ガスの流入経路を示し、矢印bは浄化ガスの流出方向を示す。この分解装置に導入された排ガスは矢印aの流路で、テフロン製押さえ板7の透孔を通して誘電体物質が充填したプラズマ処理室に導入され、フロン類が分解した後、浄化ガスが出口側の押さえ板7の透孔から矢印bで示す流れとして排出される。

【0013】本発明の低温プラズマ分解装置は、放電電極のアルミナコーティング処理、あるいはアルミニウム含有酸化物を電極間に充填し、フロン及びフッ素化合物をプラズマ処理により無害な物質に分解する。この時にフロンと混合する希釈ガスのアルゴン(Ar)、水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )、酸素( $\text{O}_2$ )、窒素( $\text{N}_2$ )あるいは水素( $\text{H}_2$ )中のフロン類の濃度に特に制限はないが、通常100～20,000ppm程度、好ましくは100～10,000ppmである。

【0014】内部電極1と外部電極2との間に印加する電圧（電極間1cm当たりの電圧）は、処理するフロン濃度などによって変わるが、通常1～10kV/cm、好ましくは1～5kV/cmである。上記以外の、本発明に用いるプラズマリアクタの基本的構造は、従来と同様のものとするこ

ができる。

【0015】本発明によって除去しうるフロン及びフッ素化合物の例を次にあげるが、これに限定されるものではない。

(特定フロン類) クロロフルオロカーボン(CFC) -11, -12, -113, -114, -115

(代替フロン類) 特定フロン以外のCFC、ヒドロクロフルオロカーボン(HCFC) -22, -123, -141b, -142b, -25ca, -255cb, 、ヒドロフルオロカーボン(HFC) -134a, -152a, -32, -125, -143a, -23

(その他のフッ素化合物類)

三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)

六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)

パーフルオロカーボン(PFC: CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)

【0016】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。図1に示すような電極をアルミナコーティングしたバケットベッドタイプリアクタを用い、強誘電体材料には比誘電率4000、直径2mmのBaTiO<sub>3</sub>を主成分とする球状ビーズを充填した。電極間距離1cm、プラズマ処理室の容積は31.4cm<sup>3</sup>である。模擬ガスには、フロン-115(200ppm C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>)、0.5%の水蒸気(H<sub>2</sub>O)を含むArガスを100cm<sup>3</sup>/minで図1に示すプラズマリアクタへ流通し、電極間に0~5kVの電圧を印加した。こうして種々の条件下でのフロンの分解量を測定した。その結果を図6~8に示した。図6(C)、図7(C)に示すように本発明のプラズマリアクタによる分解後の気相の赤外(IR)スペクトルから、フロンが除去されると同時に有害副生成物の発生が抑制できることが明らかになった。この吸光度から求めた本発明のプラズマリアクタの反応で発生した各種反応生成物の濃度は図9に示すように、電極表面をコーティングしない従来型のリアクタ(図8)では実現できなかった有害副生成物(COF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、HF)の除去が可能となった。

【0017】また、強誘電体とアルミニウム含有酸化物の混合物を充填したバケットベッドタイプのリアクタ(図2)及び電極間にアルミニウム含有酸化物を充填したバリアタイプのプラズマリアクタ(図3)においても図1と同様の結果が得られた。アルミニウム含有酸化物としてアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライト13Xあるいはスピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を用いた実験でも同様の結果が得られた。

【0018】

【発明の効果】本発明により、2% (20,000ppm) 未満のフロン或いはフッ素化合物をArあるいはN<sub>2</sub>気流下でプラズマ分解を行い、高い分解効率を得ると共に、本発明のアルミナをコーティングさせたリアクタ或いはアルミニウム含有酸化物を充填したリアクタにおいて、有害副生

成物の発生を完全に抑えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミナコートした電極を用いるバケットベッドタイプリアクタの断面図である。

【図2】本発明の強誘電体物質とアルミナの混合物を電極間に充填したバケットベッドタイプリアクタの断面図である。

【図3】本発明のアルミナを充填したバリアタイプリアクタの断面図である。

【図4】従来型低温プラズマリアクタのうちの強誘電体物質を充填したバケットベッドタイプリアクタの断面図である。

【図5】従来型低温プラズマリアクタのうちのバリアタイプリアクタの断面図である。

【図6】(A)反応前の気相IRスペクトル、(B)従来型及び(C)本発明での分解処理後の気相IRスペクトルを示す。C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>、COF<sub>2</sub>、及びSiF<sub>4</sub>はそれぞれ1400~900cm<sup>-1</sup>、780cm<sup>-1</sup>、及び1030cm<sup>-1</sup>付近に特徴的な吸収を示す。反応後には従来型の技術(B)ではCOF<sub>2</sub>、及びSiF<sub>4</sub>が生成しているが、本発明(C)では生成していない。

【図7】(A)反応前の気相IRスペクトル、(B)従来型及び(C)本発明での分解処理後の気相IRスペクトルを示す。HFは4200~3800cm<sup>-1</sup>付近に特徴的な吸収を示す。反応後には従来型の技術(B)ではHFが生成しているが、本発明(C)では生成していない。

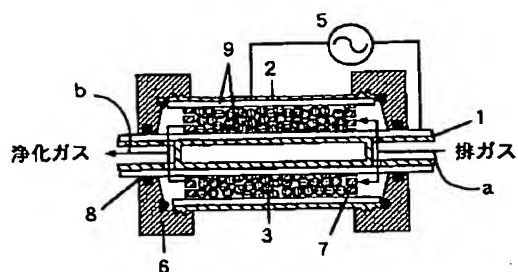
【図8】C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>の分解率に対する従来型技術を使用した時の分解生成物を示す。フロンの転化率が大きくなるに従って、CO、CO<sub>2</sub>が生成するが、その他にもCOF<sub>2</sub>の発生量を伴い、さらに転化率が大きくなるとHFやSiF<sub>4</sub>の発生を伴う。

【図9】C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>の分解率に対する本発明を使用した時の分解生成物を示す。フロン転化率が大きくなると従来型でも見られたようにCOとCO<sub>2</sub>の生成量は増大したが、有害副生成物であるCOF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、HFの発生が完全に抑制された。

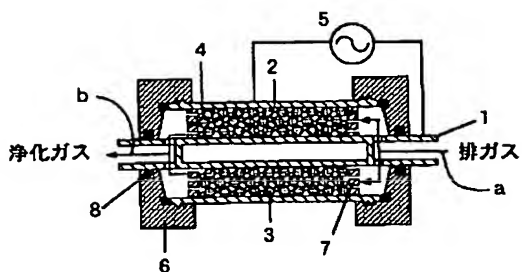
【符号の説明】

- 1 内部電極
- 2 外部電極
- 3 粒状強誘電体物質
- 4 アルミニウム含有酸化物
- 5 電源
- 6 テフロン製キャップ
- 7 テフロン製押さえ板
- 8 O-リング
- 9 アルミナコーティング層
- 10 石英(ガラス)管

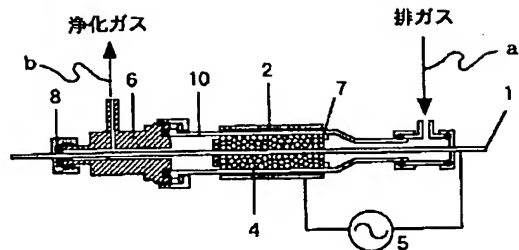
【図1】



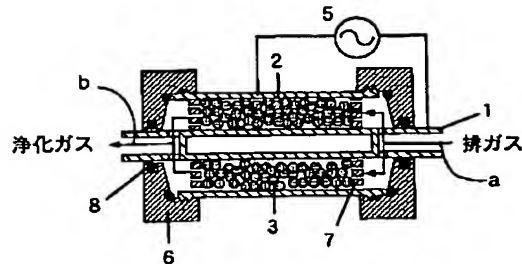
【図2】



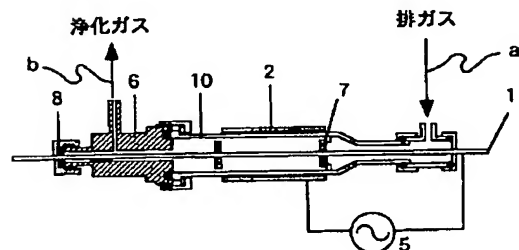
【図3】



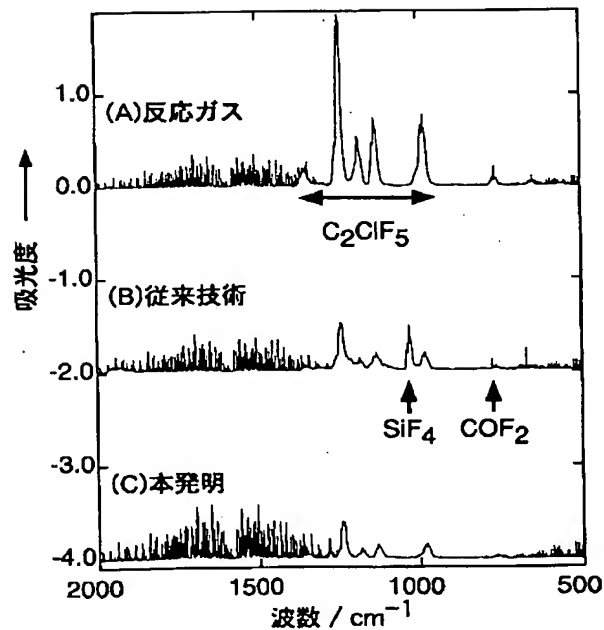
【図4】



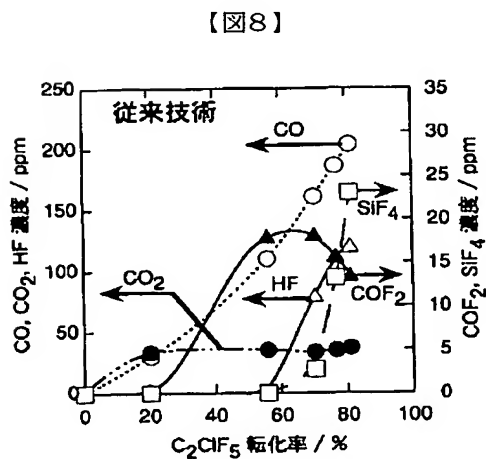
【図5】



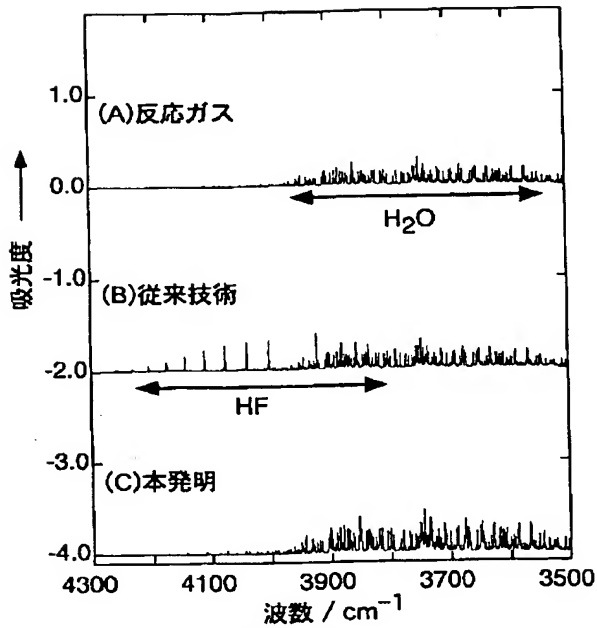
【図6】



第6図

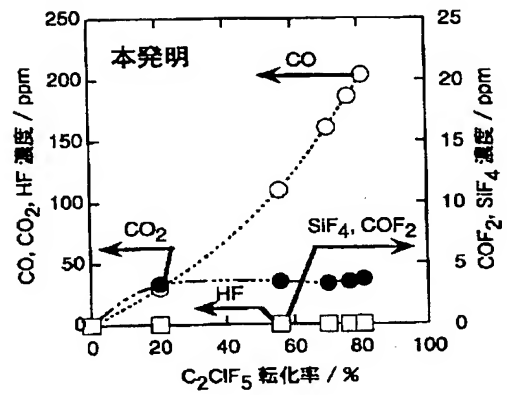


【図7】



第7図

【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 水野 光一  
茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院  
資源環境技術総合研究所内

Fターム(参考) 2E191 BA12 BB00 BC01 BD11 BD18  
4G075 AA03 CA12 CA47 DA02 EB27  
EC21